

Rauchdurchlässige gereckte nahtlose Schlauchhülle sowie deren Verwendung als Nahrungsmitthülle

Die Erfindung betrifft eine rauchdurchlässige coextrudierte biaxial- oder uniaxial- oder nicht gereckte nahtlose mindestens Einschichthülle die zu einem thermofixierten Schlauch geformt werden kann. Sie wird als Umhüllung von pastösen oder flüssigen Nahrungsmitteln oder auch von Nicht-Nahrungsmitteln verwendet und ist besonders gut geeignet als künstliche Wursthülle mit naturidentischer Haptik und Optik für geräucherte Nahrungsmittel wie beispielsweise Wurst.

Zur Herstellung von geräucherten Nahrungsmitteln im speziellen von Wurstwaren, sind bislang vornehmlich Naturdarm und Hüllen beziehungsweise Schlauchhüllen aus Naturdarm, regenerierter Cellulose oder Kollagen eingesetzt worden. Die Herstellung dieser Produkte ist technisch und finanziell aufwendig und verlangt den Einsatz von Spezialanlagen. Erschwerend kommt hinzu, dass Kollagendarm Bindegewebeweiß enthält und der Verbraucher Produkte mit tierischen Rohstoffen ersetzen möchte.

Durch die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit von Kollagen- und Cellulosehüllen ist ein unerwünschtes austrocknen der Ware nach längerer Lagerzeit zu bemängeln. Alternativ hierzu können Hüllen aus Kunststoffen eingesetzt werden. Schlauchhüllen aus thermoplastischen Kunststoffen sind auf dem Markt weit verbreitet und zeichnen sich durch ihre guten Barriereeigenschaften aus. Leider sind Lebensmittelhüllen mit guter Barriereeigenschaft nicht räucherbar. Aus Savic; Z.: Sausage Casings, VICTUS Lebensmittelindustriebedarf, Wien, Österreich, p. 245-300 und Kohan, Melvin I.: Nylon Plastics Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1995, p 151-190 ist bekannt, dass zur Herstellung derartiger Schlauchhüllen das Blasfolien- oder das Double-Bubble-Verfahren eingesetzt werden kann.

Je nach herzstellendem bzw. zu verpackendem Gut müssen allerdings umfangreiche spezifische Anforderungen erfüllt werden, um den Anwendungen in der Praxis gerecht zu werden. Zu diesen anwendungstechnischen Eigenschaftsanforderungen können beispielsweise bei der Wurstherstellung zählen:

- hohe oder geringe Barriereeigenschaften
- Temperaturbeständigkeit bis Sterilisationstemperatur
- gute Haftung zum Füllgut
- gute Weiterreißfestigkeit bei Warmlagerung
- ausreichender Schrumpf
- hohe Festigkeit, Formstabilität, Prallheit

- gutes Schälverhalten, leichte Schälbarkeit
  - gutes Heiß und Kaltanschnittverhalten
  - leichte Konfektionierbarkeit, insbesondere Raffbarkeit und
  - gute Stippbarkeit insbesondere Kalt- und Heißstippbarkeit
- 5      - gute Einfärbarkeit und Farbdeckung
- gute Bedruckbarkeit und sichere Druckfarbenhaftung
  - Unbedenklichkeit laut Lebensmittelrecht (Richtlinien EG, Bundesamt für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin BGVV, Food and Drug Administration FDA)
  - Ökologische Unbedenklichkeit der verwendeten Materialien.

10 Zusätzlich wird immer häufiger eine naturidentische Haptik und ein optisch ansprechendes Aussehen wie dies bei Collagen-, Cellulose- und Faserdärmen bereits bekannt ist verlangt.

Aus der EP-A 139 888 ist bekannt, dass durch den Einsatz von aliphatischem Polyamid eine erhöhte Wasseraufnahme von mindestens 5 Gewichtsprozent möglich ist, so dass in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf ein Rauchübergang auf die Wurst möglich ist. Die Beispielprodukte zeigten nur einen unzureichenden Rauchübergang mittels einer klimageregelten Räucherkammer.

Aus der EP-A 0 920 808 ist eine Einschichtschlauchhülle bekannt, die durch den Einsatz von Cellulose Acetat Propionat als Matrixmaterial einen merklichen Rauchgeschmack gewährleisten soll. Es wird weiter die Möglichkeit beschrieben, dass dem Cellulose Acetat Propionat ein Polyamid und/oder ein Cellulose-Pulver zugemischt werden kann. Die Verarbeitung dieses Gemisches ist kritisch, da sich das Cellulose-Pulver thermisch zersetzen kann. Bei der Herstellung einer solchen Schlauchhülle ist die Einstellung der richtigen Verfahrensparameter wie beispielsweise Schneckendrehzahl und Heizbandtemperatur schwierig und als entsprechend kritisch ist die Herstellung zu beurteilen. So kann beispielsweise eine Durchsatzerhöhung durch eine Erhöhung der Schneckendrehzahl aufgrund verstärkter Dissipation zu unerwünschten Temperaturspitzen und damit zu einer thermischen Schädigung des Cellulose-Pulvers führen. Eine praxisübliche Veränderung der Verfahrensparameter ist folglich nicht gewährleistet. Weiter ist durch den Einsatz von Cellulose-Acetat-Propionat als Matrixmaterial das Verarbeitungsverhalten dieser Wursthülle problematisch, da sich dieses Material durch ein schlechtes Verstreckverhalten auszeichnet. So ist aus EP-A 0 929 808 zu entnehmen, dass an der Beispielhülle einen maximalen Reckgrad von 2 in Längs- und Querrichtung erzielt werden konnte. Bereits Savic, Z.: Sausage Casings, VICTUS Lebensmittelindustriebedarf, Wien, Österreich, p. 267-277 beschreibt die Notwendigkeit eines hohen Verstreckverhältnisses zur Verbesserung der mechanischen und optischen Eigenschaften

der Schlauchhülle. Eine gering gereckte Schlauchhülle muss aufgrund geringer mechanischer Festigkeit eine größere Wandstärke besitzen als eine hochverstreckte. Eine große Wandstärke der Hülle zieht jedoch eine hohe Barrierefunktion mit sich, so dass das Ziel einer hohen Wasserdampfdurchlässigkeit mit einem geringen Flächenreißgrad nicht optimal realisiert werden kann. Ein geringer Flächenreißgrad führt weiter dazu, dass gewünschte mechanische Eigenschaften wie Zylindrität der Hülle, Weiterreißfestigkeit und pralle Optik durch die Reißparameter nicht verbrauchergerichtet eingestellt werden können. So kann festgestellt werden, dass das Weiterreißverhalten aufgrund der Wandstärke und der Materialwahl schlecht ist und derartige Hüllen zur Faltenbildung neigen, so dass ein unsympathische Optik entsteht. Ergänzend kann festgestellt werden, dass der Einsatz eines Cellulose-Pulvers mit der beschriebenen engen Korngrößenverteilung von 90 % zwischen 50-400 µm zu einer unnatürlich einheitlich strukturierten Oberfläche führt. Abschließend muss festgehalten werden, dass das gesetzte Erfindungsziel des Patentes EP-A 0 920 808 eine rauchdurchlässige Kunststoffhülle zu entwickeln, die einen Faserdarm substituieren kann, nicht erreicht worden ist.

Aus der WO 02/078455 und WO 99/07227 ist bekannt, dass durch den Einsatz von fein dispergierten hydrophilen Materialien (Tropfendurchmesser von 0,1 - 3 µm) wie Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Vinylalkoholester die Wasserdampfdurchlässigkeit durch das Ausspülen dieser wasserlöslichen Materialien aus der Hülle während dem Wässern erhöht werden kann. Durch die Zugabe von anorganischen Salzen als hydrophiles Material können zusätzlich Vakuolen beim Verstrecken der Hülle erzeugt werden, so dass eine gesteigerte Wasserdurchlässigkeit gegeben ist. Die so hergestellten rauchdurchlässigen Hüllen haben den Nachteil, dass die Formstabilität des Endproduktes nur schwierig zu erreichen ist und dass durch die Fehlstellen in der Hülle ein starker Wasserverlust bei Lagerung vorhanden ist. Weiter ist die Herstellung eines solchen Gemisches problematisch und bedarf bei der verlangten Dispergiergüte eine verfahrenstechnisch aufwendige und kostenintensive Vorgehensweise. Die optischen und haptischen Eigenschaften wirken künstlich und damit weniger ansprechend auf den Betrachter.

Auch die WO 02094023 basiert auf der Einbindung von Blasen durch einen Blasenbildner. Auch hier ist ein erhöhter Wasserverlust während der Lagerung und eine kritisch Prozessführung zu vermuten. Durch die Vakuolen im Darm ist mit einer mechanischen Schwächung zu rechnen, so dass die Befüllung dieser Schlauchhüllen sehr behutsam und folglich nicht praxisgerecht vorgenommen werden muss. Die vom Konsumenten geforderten mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise Faltenfreiheit, Stippfähigkeit, Weiterreißfestigkeit und Zylindrität können nur ungenügend erfüllt werden.

Der Kunde verlangt zunehmend räucherbare Kunststoffhüllen die einen guten Kompromiss aus Wasserverlust bei Lagerung und Rauchgeschmack darstellen und dennoch allen anwen-

dungstechnischen Anforderungen insbesondere den mechanischen, haptischen und optischen Ansprüchen des Verbrauchers gerecht werden. Es bestand damit die Aufgabe, eine Schlauchhülle zu entwickeln, die eine sehr gute Rauchdurchlässigkeit aufweist, ohne dass bei langer Lagerung ein kritischer Gewichtsverlust eintritt. Weiter sollte mit dieser Hülle eine Räucherung unter den bei der Brühwurst üblichen Bedingungen wie beispielsweise Heißräucherung möglich sein. Die Produktion sollte zudem unkritisch und kostengünstig sein, so dass ein mechanisch, haptisch und optisch ansprechendes und dennoch wirtschaftliches Produkt gefertigt werden kann.

Gelöst wurde diese Aufgabe, durch die Entwicklung einer coextrudierten biaxial- oder uniaxial- oder nicht gereckte nahtlosen mindestens Einschichthülle, die zu einem thermofixierten Schlauch geformt wurde, auf der Basis eines Polyamid-Naturfaser-Gemisches mit Faserlängen zwischen 5 bis 10.000 µm. Denkbar ist auch der Einsatz von Naturfaserfäden, -bändchen oder netzen. Die Herstellung dieser Schlauchhülle kann über die an sich bekannten Blasfolien- oder Double-Bubble-Verfahren vorgenommen werden. Denkbar ist auch die Verarbeitung durch andere Verfahren wie dem Flachfolien-, Spritzgieß- oder Rotationsverfahren. Die Verarbeitung dieses Gemisches ist sowohl auf Doppelschneckenextrudern als auch auf Einschneckenextrudern mit oder ohne Entgasungszone möglich. Bevorzugt ist der Einsatz auf Einschneckenextrudern mit Nutbuchsenzylinder mit oder ohne Entgasungszone, die besonders häufig für die Schlauchhüllengerstellung benutzt werden, da aufgrund kurzen Verweilzeit und niedrigen mittleren Masse-temperatur die Verarbeitung unkritisch ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine mindestens einschichtige rauchdurchlässige Schlauchhülle, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht der nahtlosen Schlauchhülle ein Gemisch aus Polyamid und Naturfasern und gegebenenfalls Additive enthält, wobei die Summe der Schichtdicken zwischen 5 und 200 µm liegt und die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle nach ASTM F1249-01 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 85 % wenigstens 25 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> x Tag x bar) beträgt.

- Die erfindungsgemäße nahtlose Schlauchhülle kann einen Ein- oder Mehrschichtaufbau aufweisen.
- Bevorzugt enthält mindestens eine Schicht der Hülle ein Gemisch aus Naturfasern (Faserlänge von 5-10000 µm) und einem Gemisch aus aliphatischem Polyamid aus der Gruppe PA6, PA11, PA12, PA66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12, mit einem Copolymer aus den darin enthaltenen Monomereinheiten oder einer Mischung der genannten aliphatischen Polyamide besteht.

- Besonders bevorzugt enthält mindestens eine Schicht der Schlauchhülle 30 Gew.-% bis 99,9 Gew.- % eines aliphatischen Polyamids und/oder Copolyamids und/oder einer Mischung aus denselben und/oder (teil-)aromatischen PA und/oder olefinischen (Co-)Polymer (wie z.B. EVA, EVOH, Ionomerharz) und/oder (Co-)Polyester und 0,1 Gew.-% - 10 70 Gew.-% Fasern bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymergemisches dieser Schicht.
- Bevorzugt ist der eingemischte Faseranteil eine Mischung aus verschiedenen Typen und/oder Längen, wobei besonders bevorzugt eine Cellulosefaseranteil eine bimodalen Mischung verschieden langer Fasern des selben oder unterschiedlichen Typs besteht.
- Üblicherweise liegt die Summe der Schichtdicken zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt bei 10 20-50  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt bei 20-30  $\mu\text{m}$ .
- Bevorzugt sind die Naturfasern Cellulosefasern, die mittels eines Compound, Masterbatch oder durch direkte Einmischung verarbeitet werden können.
- Üblicherweise beträgt die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle nach ASTM F1249-01 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 85 % wenigstens 15 25  $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{Tag} \times \text{bar})$  beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung einer solchen schlauchförmigen, biaxial verstreckten rauchdurchlässigen Lebensmittelhülle.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schlauchhülle geschieht zweckmäßig über ein Extrusionsverfahren. Der in Faser-, Granulat- oder Pulverform vorliegende Rohstoff wird in einem 20 Extruder komprimiert, aufgeschmolzen, homogenisiert und über eine Düse ausgetragen und zu einem nahtlosen Schlauch geformt. Der austretende Primärschlauch wird mittels Luft- oder Wasserkühlung abgekühlt und anschließend simultan biaxial verstreckt. Ein besonders geeignetes Verfahren ist dabei das simultane biaxiale Recken mittels Double-Bubble-Technologie, bei der die 25 Verstreckung der Primärblase über einen anliegenden Innendruck erfolgt. Zur gezielten Einstellung der Schrumpfeigenschaften kann die Hülle anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Durch Zugabe von Farbpigmenten kann die nahtlose Schlauchhülle nach Bedarf eingefärbt werden, wobei ein mehrschichtiger Aufbau den besonderen Vorteil besitzt ein oder mehrere Schichten einzufärben, so dass eine besonders gute Farbintensität, Farbtreue und Farbdeckung erzielt werden kann.

30 Es ist bekannt, dass bei der Verarbeitung von Naturfasern zu einer thermische und mechanische Schädigung kommen kann. Eine thermische Schädigung macht sich durch Inhomogenitäten wie z.B. in Form von Stippen und/oder Verbrennern bemerkbar. Eine mechanische Schädigung ist

durch eine unerwünschte Reduzierung der Faserlänge und Faserdurchmesser sowie deren Verteilung erkennbar. Überraschenderweise konnte die Naturfaser ohne signifikante thermische Schädigung in die Polyamid-Matrix eingemischt werden. Durch eine geeignete Prozessführung konnte hierbei gleichzeitig die mechanische Schädigung der Fasern nach Bedarf eingestellt werden. Es war weiter überraschend, dass die haptischen und optischen Eigenschaften der erzeugten nahtlosen Schlauchhülle denen eines Natur-, Cellulosefaser- oder Collagendarmes bei wirtschaftlicherer Herstellung ähnelten. Erstaunlicherweise war das mechanische Verhalten der Schlauchhülle sehr gut. So konnte der Schlauch gestippt und gerafft werden, ohne beim anschließenden Brühen aufzuplatzen oder weiterzureißen. Die Barriereeigenschaften wie beispielsweise Wasserdämpf- und Sauerstoffdurchlässigkeit können über den Faseranteil angepasst werden, so dass auch der Einsatz in Schlauchhüllen mit hoher Barrierefunktion und natürlichem Erscheinungsbild denkbar ist. Eine Sauerstoffbarriere verhindert bei Lagerung bekanntermaßen eine negative Änderung wie z.B. frühzeitige Vergrauung des der Schlauchhüllinnenwand zugekehrten Brätes. Die Wasserdampfbarriere behindert bei Lagerung bekanntermaßen den durch Verdunsten von Wasser aus dem Füllgut induzierten Gewichtsverlust der Verkaufsware, der einerseits den Erlös des Produktes reduziert und andererseits infolge von Volumenschwindung zu faltigen unansehnlichen Produkten führen kann.

Die nahtlose Schlauchhülle enthält bevorzugt mindestens eine Schicht aus einem Polyamid und Cellulosefasern. Das Polyamid besteht als Hauptkomponente entweder aus einem aliphatischen Homopolyamid oder einem aliphatischen Copolyamid oder einem Blend aus aliphatischem Homo- und Copolyamid oder einem Blend aus aliphatischem Homo- oder Copolyamid und einem teilaromatischen Polyamid. Als aliphatische Homo- und Copolyamide eignen sich solche Polyamide, wie sie in allgemeiner Weise im Kunststoffhandbuch Teil 3/4 "Polyamide" Seite 22 ff, Carl Hanser Verlag München Wien 1998 beschrieben sind. Das aliphatische Polyamid ist ein Homopolyamid aus aliphatischen primären Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder ein Homopolymerisat von  $\omega$ -Amino-carbonsäuren oder deren Lactamen. Das aliphatische Copolyamid enthält die gleichen Einheiten und ist z. B. ein Polymer auf Basis eines oder mehrerer aliphatischer Diamine und einer oder mehrerer Dicarbonsäuren und/oder einer oder verschiedener  $\omega$ -Amino-carbonsäuren oder deren Lactamen. Die aliphatischen primären Diamine enthalten insbesondere 4 bis 8 C-Atome. Geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octamethylendiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin. Die aliphatischen Dicarbonsäuren enthalten insbesondere 4 bis 12 C-Atome. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure. Die  $\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. deren Lactame enthalten 6 bis 12 C-Atome. Ein Beispiel für  $\omega$ -Aminocarbonsäuren ist die 11-Aminoundecansäure. Beispiele für Lactame sind  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Laurinlactam. Besonders bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polycaprolactam (PA 6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA66). Ein besonders

bevorzugtes aliphatisches Copolyamid ist PA 6/66, das aus Caprolactam-, Hexamethylendiamin- und Adipinsäureeinheiten besteht. Teilaromatische Polyamide werden im Kunststoffhandbuch Teil 3/4 "Polyamide" Seite 803 ff Carl Hanser Verlag München Wien 1998 beschrieben.

Bei den teilaromatischen Polyamiden und Copolyamiden können entweder die Diamineinheiten 5 überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten bilden, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder ausschließlich aliphatischer Natur sind, oder die Diamineinheiten sind überwiegend oder ausschließlich aliphatischer Natur, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten bilden. Beispiele für die erste Ausführungsform sind teilaromatische Polyamide oder Copolyamide, bei denen die aromatischen 10 Diamineinheiten aus m-Xylylendiamin und Phenylendiamin bestehen. Die aliphatischen Dicarbonsäureeinheiten dieser Ausführungsform enthalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome, wie z.B. Adipinsäure, Sebazinsäure und Azelainsäure.

Neben den aromatischen Diamineinheiten und den aliphatischen Dicarbonsäureeinheiten können 15 auch noch aliphatische Diamineinheiten und aromatische Dicarbonsäureeinheiten in Mengen von jeweils bis zu 5 Mol-% enthalten sein. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht aus m-Xylylendiamin- und Adipinsäure-Einheiten. Dieses Polyamid (PA-MXD6) wird z.B. von der Firma Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. unter dem Namen MX-Nylon vertrieben. Beispiele für diese zweite Ausführungsform sind teilaromatische Polyamide und Copolyamide, bei denen die aliphatischen Diamine gewöhnlich 4 bis 8 C-Atome enthalten. Unter den aromatischen Dicarbon- 20 säuren sind insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure hervorzuheben. Neben den aliphatischen Diamineinheiten und den aromatischen Dicarbonsäureeinheiten können auch noch aromatische Diamineinheiten und aliphatische Dicarbonsäureeinheiten in Mengen von jeweils bis zu 5 Mol-% enthalten sein.

Die nahtlose Schlauchhülle kann unverstreckt, uniaxial oder biaxial verstreckt sein. Bevorzugt ist 25 die Hülle biaxial mit einem Flächenreckgrad von 4-10 und besonders bevorzugt von 6-10 verstreckt. Durch die Thermofixierung kann der Grad des Rückschrumpfes eingestellt werden, wobei bevorzugt ein Schrumpf bei 100°C im Wasserbad von 0-30 % und besonders bevorzugt ein Schrumpf von 10-20 % eingestellt wird.

Die eingemischten Naturfasern können Fasern auf Basis von Polysacchariden wie z.B. 30 Cellulosefasern aus Pflanzen wie z.B. Hanf, Jute, Leinen, Bambus, Kokosnuss, Holz oder auch Cellulosefasern aus Regeneratcellulose nach dem Viskose- oder Lyocellverfahren oder natürlichen Mineralfasern wie Kohlenstofffasern sein. Bevorzugt wird eine Cellulosefaser eines Laubholzes, Weichholzes oder Nadelholzes mit einer Länge von 5-10000 µm bevorzugt mit einem 95 % Anteil mit der Länge 5-35 µm und/oder 35-350 µm und/oder 350-10000 µm, besonders bevorzugt mit der

Länge 5-35 µm und/oder 350-10000 µm bei einem Durchmesser von 2-30µm eingesetzt. Die Fasern können auch als Mischung daraus, besonders bevorzugt als bimodale Mischung daraus eingesetzt werden. Die Schüttdichte solcher Cellulosefasern schwankt je nach Faserlänge und Typ zwischen 20-600g/l. Die Fasern können thermisch und/oder physikalisch und/oder chemisch vorbehandelt sein.

Die eingemischte Menge der Fasern in der Schicht beträgt zwischen 0,1-70 % bevorzugt zwischen 0,1-10 % und besonders bevorzugt zwischen 0,1-7 % Gewichtsprozent. Die eingemischte Fasermenge kann aus verschiedenen Fasertypen und/oder Faserlängen bestehen, besonders bevorzugt ist ein Gemisch aus verschiedenen Fasertypen und/oder Faserlängen.

Die Naturfasern können mittels eines Compounds oder Masterbatches auf der Basis eines aliphatischen Polyamid wie PA6, PA11, PA12, PA66, PA6/66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12 und/oder anderen Thermoplasten oder durch direkte Einmischung verarbeitet werden. Bevorzugt wird ein Compound oder Masterbatch auf der Basis eines niedrigschmelzenden Polyamids wie PA6/66 und/oder PA12. Die Schichten der Hülle können Additive wie Gleitmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe und Farbpigmente beinhalten oder ein Gemisch aus diesen. Weiter können die Schichten der Hülle hydrophile Materialien wie Vinylpyrrolidon, Vinylalkohol, Alkyloxazoline, Alkylen Glykol, Acrylamid, Alkylenoxid, Acrylsäure, Metaacrylsäure, Maleinanhydrid, Vinylalkoholether, Vinylalkoholester, Celluloseether, Polylactid (PLA), Polyphosphazene, Polysiloxane enthalten.

Das Masterbatch und/oder Compound kann als Granulat oder als Pulver hergestellt sein. Bevorzugt wird die Granulatform, die kugelförmig oder zylindrisch sein kann. Besonders bevorzugt wird ein zylindrisches Granulat zwischen 2-7 mm Länge und 1-4 mm Durchmesser mit porösem Charakter der durch eine spezielle Herstellung realisiert werden kann und zu einer reduzierten Scherkraft in der glatten und genuteten Feststoffzone des Extruders führt. Das Masterbatch und/oder Compound kann gegebenenfalls vorgetrocknet werden.

Die Herstellung der Hülle kann mit Hilfe des Blasfolien- oder Double-Bouble-Verfahren hergestellt werden, wobei ein Doppel- oder Einschneckenextruder verwendet werden kann. Bevorzugt wird das Double-Bouble-Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen nahtlose Schlauchhülle als Umhüllungsmaterial für pastöse oder flüssige Füllgüter. Der besondere Vorteil einer nahtlosen Schlauchhülle besteht darin, dass ein kontinuierliches, spiralförmiges Schälen der Wurst möglich ist ohne durch Störstellen wie beispielsweise eine Verbindungsnaht eingeschränkt zu sein. Zusätzlich ist der optische und haptische Eindruck und die mechanische Integrität bei der

5

Herstellung beispielsweise von Wurst der nahtlosen Schlauchhülle excellent ohne durch eine Naht beeinträchtigt zu werden. Bevorzugt wird sie dabei als Wursthülle für Wurstbrät eingesetzt, welches zudem noch einer Räucherung unterzogen wird. Beispiele für geräucherte Wurstarten sind Kochwürste wie Leberwurst und Blutwurst, Brühwürste wie Jagdwurst, Bierwurst, Schinkenwurst und Kochschinken, Rohwurst wie Salami oder auch weitere Lebensmittel wie Käse.

In folgenden Beispielen sollen die Vorteile der erfindungsgemäßen Schlauchfolie deutlich gemacht werden.

Vergleichsbeispiel 1

Ein reines PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) wurde auf einem Einschneckenextruder zu einer thermisch und mechanisch homogenen Schmelze verarbeitet und durch eine Ringdüse extrudiert und zu einem Schlauch geformt. Der Schlauch wurde nach der Formgebung schnell abgekühlt, so dass eine mittlere Wanddicke von 60 µm erhalten blieb. Es handelt sich um einen geringfügig biaxial gereckten Kunststoffschlauch.

Vergleichsbeispiel 2

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 3 Schichten

1. 93 % PA 6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 7 % Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 5 µm (Innenschicht)
2. 100 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 20 µm (Mittelschicht)
3. 100 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5 µm (Außenschicht)

wurde auf drei Einschneckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 30 µm.

Beispiel 1

Ein Gemisch 95 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 5 % Cellulosefasern (Laubholz-Cellulose mit ØL=23 µm und ØD=17 µm) wurden in einem Extruder zu einem Compound verarbeitet und anschließend auf einem Einschneckenextruder zu einer homogenen Schmelze verarbeitet und durch eine Ringdüse extrudiert und zu einem nahtlosen Schlauch geformt. Der Schlauch wurde nach der Formgebung zu einer nahtlosen Schlauchhülle schnell abgekühlt, so dass eine mittlere Wanddicke von 60 µm erhalten blieb. Es handelt sich um einen geringfügig biaxial gereckten Kunststoffschlauch.

Beispiel 2

Ein Gemisch 95 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 5 % mikrokristalline Cellulose mit  $\text{ØL}=25 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=17 \mu\text{m}$  wurden in einem Extruder zu einem Compound verarbeitet und anschließend auf einem Einschneckenextruder zu einer homogenen Schmelze verarbeitet und durch eine Ringdüse extrudiert und zu einem Schlauch geformt. Der Schlauch wurde nach der Formgebung schnell abgekühlt, so dass eine mittlere Wanddicke von 60  $\mu\text{m}$  erhalten blieb. Es handelt sich um einen geringfügig biaxial gereckten Kunststoffschlauch.

Beispiel 3

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 3 Schichten

- 10 1. 93 % PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 7 % Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  (Innenschicht)
2. 99 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 1 % Cellulosefasern (0,5 % Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=60 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=20 \mu\text{m}$  und 0,5 % Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=23 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=17 \mu\text{m}$ ) mit einer Schichtdicke von 20  $\mu\text{m}$  (Mittelschicht)
- 15 3. 100 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  (Außenschicht)

wurde auf drei Einschneckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermo fixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 30  $\mu\text{m}$ .

Beispiel 4

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 3 Schichten

- 25 1. 93 % PA 6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 7 % Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  (Innenschicht)
2. 99 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 1 % Cellulosefasern (0,5 % Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=60 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=20 \mu\text{m}$  und 0,5 %

Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=23 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=17 \mu\text{m}$ ) mit einer Schichtdicke von  $20 \mu\text{m}$  (Mittelschicht)

3. 100 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 1 % Cellulosefasern ( $\text{ØD}=20 \mu\text{m}$  und 1,5 % Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=23 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=17 \mu\text{m}$ ) mit einer Schichtdicke von  $5 \mu\text{m}$  (Außenschicht)

wurde auf drei Einschneckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von  $30 \mu\text{m}$ .

### Beispiel 5

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 3 Schichten

1. 97 % PA 6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 3 % Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von  $6 \mu\text{m}$  (Innenschicht)
- 15 2. 97 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 3 % Cellulosefasern (1,5 % Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=60 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=20 \mu\text{m}$  und 1,5 % Laubholz-Cellulose mit  $\text{ØL}=23 \mu\text{m}$  und  $\text{ØD}=17 \mu\text{m}$ ) mit einer Schichtdicke von  $20 \mu\text{m}$  (Mittelschicht)
- 20 3. 100 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von  $5 \mu\text{m}$  (Außenschicht)

wurde auf drei Einschneckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von  $30 \mu\text{m}$ .

### Beispiel 6

Eine mehrschichtige nahtlose Schlauchhülle bestehend aus 5 Schichten

1. 93 % PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) und 7 % Antiblockmasterbatch mit einer Schichtdicke von  $6 \mu\text{m}$  (Innenschicht)

2. 98 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 2 % Cellulosefasern (Cellulosefasern (1 % Laubholz-Cellulose mit ØL=60 µm und ØD=20 µm und 1 % Laubholz-Cellulose mit ØL=23 µm und ØD=17 µm) mit einer Schichtdicke von 5 µm (Schicht zwischen Innen- und Mittelschicht)
- 5 3. 100 % PA6 (Viskositätszahl=225, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 5 µm (Mittelschicht)
4. 100 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) mit einer Schichtdicke von 20 µm (Schicht zwischen Mittel- und Außenschicht)
- 10 5. 97 % PA6/66 (Viskositätszahl=195, Schmelzpunkt=196°C, Folientyp) und 3 % Cellulosefasern (1,5 % Laubholz-Cellulose mit ØL=60 µm und ØD=20 µm und 1,5 % Laubholz-Cellulose mit ØL=23 µm und ØD=17 µm) mit einer Schichtdicke von 5 µm (Außenschicht)

15 wurde auf drei Einschneckenextrudern über eine Ringdüse zu einem Primärschlauch geformt. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindesttemperatur erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Pressluft stark biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Der Schlauch konnte über die Thermofixierung in seinen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden und besaß eine mittlere Wanddicke von 41 µm.

#### Referenzbeispiel 1

20 Handelsprodukt „K norm“ (5-schichtiger biaxial verstreckter Kunststoffschlauch) der CaseTech GmbH & Co KG mit einer Wanddicke von 41 µm.

#### Referenzbeispiel 2

Handelsüblicher Collagendarm mit einer Wanddicke von 130 µm.

#### Prüfkriterien:

25 Hüllenabschnitte wurden 30 min lang gewässert, anschließend bei konstantem Fülldruck mit feinkörnigem Brühwurstbrät gefüllt und an den Enden mit Metallclips verschlossen. Dann wurden die Würste aufgehängt, in einem Brühschrank mit Raucherzeuger 30 min' lang mit rauchgesättigtem Wasserdampf bei 75°C behandelt, anschließend 60 min lang mit Wasserdampf ohne Rauch bei 80°C gegart. Die Würste wurden an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in einem Kühlraum bei etwa 6°C gelagert. Tabelle 1 zeigt, dass das Wurstbrät in den erfindungs-

gemäßen Hüllen nach dem Räuchern deutlich stärker gefärbt ist und einen intensiveren Rauchgeschmack aufweist.

**Tabelle 1**

	VB 1	VB 2	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	RB 1	RB 2
Rauchgeschmack	5	2	2	2	1	1	1	3	6	1
Rauchfarbe	5	3	2	2	3	3	3	4	6	1
Wasserdampfdurchlässigkeit ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	25	30	19	28	31	31	32	15	7	700
Sauerstoffdurchlässigkeit ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ )	35	40	27	37	43	43	44	26	25	110
Gewichtsverlust	2	5	4	4	2	2	2	2	1	4
Schäleigenschaften	5	2	4	4	1	1	1	1	1	1
Zylindrizität	5	2	5	5	2	2	2	2	2	2
Natürl. Optik	6	6	1	1	2	1	2	2	6	2
Natürl. Haptik	6	6	1	1	2	1	2	2	6	2
Farbdeckung	2	2	6	6	1	1	1	1	1	2
Anschnittverhalten (heiß)	5	3	4	4	1	1	1	1	4	2
Weiterreißeigenschaften	4	4	1	1	1	1	1	1	4	3
Stippeigenschaften	6	4	1	1	1	1	1	1	6	2
Oberflächenstruktur	6	6	1	1	2	1	2	1	6	2
Kranzeigenschaften	4	2	4	4	2	2	2	2	2	2

5      Bewertung :    1 = sehr gut

2 = gut

3 = befriedigend

4 = ausreichend

5 = mangelhaft

10     6 = sehr mangelhaft

Die relevanten Eigenschaften der nachfolgend beschriebenen mehrschichtige nahtlose Schlauchhüllen wurden folgendermaßen ermittelt:

Rauchgeschmack: subjektives Urteil aus Verkostungstest durch eine Reihe von 4 Fachleute (Schulnotenprinzip). Das Referenzbeispiel 2 stellte dabei das bestmögliche Ergebnis 1 da.

5      Rauchfarbe: subjektives Urteil durch eine Reihe von 4 Fachleute als Maß für die Braunfärbung der Brätoberfläche nach dem Abschälen der Hülle (Schulnotenprinzip). Das Referenzbeispiel 2 stellte dabei das bestmögliche Ergebnis 1 da.

10     Wasserdampfdurchlässigkeit: nach ASTM F1249-01 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 %. Der Wert gibt die Menge an Wasserdampf in Gramm an, die unter den angegebenen Prüfbedingungen während eines Tages (24 Stunden) durch eine 1 m<sup>2</sup> große Fläche der zu prüfenden Hülle durchtritt.

15     Sauerstoffdurchlässigkeit: Die Bestimmung der O<sub>2</sub>D<sub>u</sub> erfolgt gemäß DIN 53380 Teil 3 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 %. Der Wert gibt das Volumen an Sauerstoff in Milliliter an, das bei einem Sauerstoff-Partialdruck von 1 bar unter den angegebenen Prüfbedingungen während eines Tages (24 Stunden) durch eine 1 m<sup>2</sup> große Fläche der zu prüfenden Hülle durchtritt.

20     Gewichtsverlust: Die zu prüfenden Hüllen werden mittels einer handelsüblichen Füllmaschine mit oxidationsempfindlichem Testfüllgut (Prüfbrät auf Brühwurstbasis) prall gefüllt, beidseitig durch einen Clip verschlossen. Nach dem Wiegen der erhaltenen Würste werden diese in einem Lagerraum bei Raumtemperatur gelagert. Nach Ablauf von 20 Tagen werden die Würste erneut gewogen, wobei sich der prozentuale Gewichtsverlust aus dem Verhältnis der Differenz von Gewicht vor der und nach der Lagerung zum Gewicht vor der Lagerung ergibt (Schulnotenprinzip).

25     Schäleigenschaften: beurteilt wurde wie leicht sich die Hülle nach dem Einschneiden abschälen ließ und wie gut das Schälverhalten (z.B. Richtungswechsel beim Schälen) war (Schulnotenprinzip).

Zylindrizität: objektives Urteil über Kaliberdifferenz zwischen dem Wurstdurchmesser oben, mittte und unten (Schulnotenprinzip)

30     Natürliche Optik: subjektives Urteil über den optischen Eindruck wie Faltenbildung und Konsistenz der Würste (Schulnotenprinzip)

Natürliche Haptik: subjektives Urteil über den haptischen Eindruck wie fester Griff und natürliche Oberfläche der Würste (Schulnotenprinzip)

Farbdeckung: subjektives Urteil über die Farbintensität und Farbtreue der gefüllten eingefärbten Wursthülle vor und nach dem Brühen (Schulnotenprinzip)

5      Anschnittverhalten (heiß): objektives Urteil über Anzahl und Länge der beim Heißanschneiden (Kerntemperatur des Bräts ca. 35°C) verursachten Risse (Schulnotenprinzip)

10     Weiterreißfestigkeit: Die zu prüfenden Hüllen werden mittels einer handelsüblichen Füllmaschine mit Prüfbrät auf Brühwurstbasis prall gefüllt, beidseitig durch einen Clip verschlossen. Nach dem Brühen und Kühlen werden die ca. 50 cm langen Muster halbiert und jeder Hälfte am angeschnittenen Ende in Längsrichtung ca. 1cm eingeschnitten. Anschließend werden die Muster bei einer Temperatur von 70°C und einer relativen Feuchte von 30 % über mehrere Stunden warmgelagert. Die Beurteilung geschieht über die sich ausbildende Risslänge während der Lagerung.

15     Stippeigenschaften: objektives Urteil über die Anzahl der gerissenen oder geplatzten Würste beim Füllen oder Brühen nach Kaltstippen (Schulnotenprinzip)

Oberflächenstruktur: subjektives Urteil über die Oberflächenstruktur der Wurst (Schulnotenprinzip)

Kranzeigenschaften: objektives Urteil über die Verkranzeigenschaften (Schulnotenprinzip)

Patentansprüche:

1. Ein- oder mehrschichtige nahtlose rauchdurchlässige Schlauchhülle, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht der Hülle ein Gemisch aus Polyamid und Naturfasern und gegebenenfalls Additive enthält, wobei die Summe der Schichtdicken zwischen 5 und 200 µm liegt und die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle nach ASTM F1249-01 bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 85 % wenigstens 25 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> x Tag x bar) beträgt.
2. Nahtlose Schlauchhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie biaxial- oder uniaxial- oder nicht gereckt ist.
- 10 3. Nahtlose Schlauchhülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht der Hülle aus einem Gemisch aus Naturfasern und einem Gemisch aus aliphatischem Polyamid aus der Gruppe PA6, PA11, PA12, PA66, PA6/66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12, einem Copolymer aus den darin enthaltenen Monomereinheiten oder einer Mischung der genannten aliphatischen Polyamide enthält.
- 15 4. Schlauchfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Schicht der Hülle 30 - 99,9 Gew.-% eines aliphatischen Polyamids und/oder Copolyamids und/oder einer Mischung aus denselben und/oder (teil-) aromatischen PA und/oder olefinischen (Co-)Polymer aus der Gruppe (EVA, EVOH, Ionomerharz) und/oder (Co-)Polyester und 0,1 - 70 Gew.-% an Naturfasern bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht enthält, wobei die Gew.-%-Angaben des Polymers, Additive und der Naturfaser sich jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.
- 20 5. Nahtlose Schlauchhülle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Naturfasern Cellulosefasern mit einer Faserlänge im Bereich von 5 bis 10.000 µm sind.
6. Nahtlose Schlauchhülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nahtlose Schlauchhülle aus mindestens 3 Schichten besteht, wobei
- 25 - die Innenschicht 30 bis 100 Gew.-% aliphatischem Polyamid aus der Gruppe PA6, PA11, PA12, PA66, PA6/66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12, einem Copolymer aus den darin enthaltenen Monomereinheiten oder einer Mischung der genannten aliphatischen Polyamide und 0 bis 70 Gew.-% Cellulosefasern und gegebenenfalls Additive,
- 30 - die Mittelschicht 30 bis 100 Gew.-% aliphatischem Polyamid aus der Gruppe PA6, PA11, PA12, PA66, PA6/66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12, einem Co-

polymer aus den darin enthaltenen Monomereinheiten oder einer Mischung der genannten aliphatischen Polyamide und 0 bis 70 Gew.-% Cellulosefasern und gegebenenfalls Additive und

5 die Außenschicht 30 bis 100 Gew.-% aliphatischem Polyamid aus der Gruppe PA6, PA11, PA12, PA66, PA6/66, PA6.8, PA6.9, PA6.10, PA6.11, PA6.12, einem Copolymer aus den darin enthaltenen Monomereinheiten oder einer Mischung der genannten aliphatischen Polyamide und 0 bis 70 Gew.-% Cellulosefasern und gegebenenfalls Additive enthält.

- 10
7. Verwendung einer nahtlose Schlauchhülle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Umhüllung pastöser oder flüssiger Füllgüter.
  8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das pastöse Füllgut Wurstbrät ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/094023 A (DELIUS ULRICH ; SCHMIDT MICHAEL (DE); KALLE GMBH & CO KG (DE)) 28 November 2002 (2002-11-28) page 1, lines 1-4 page 3, lines 13-28	1
A	US 2003/055181 A1 (LAUE DAGMAR ET AL) 20 March 2003 (2003-03-20) paragraphs '0003!, '0012!, '0013!, '0021!, '0022!, '0064!	1
A	US 4 764 406 A (HISAZUMI NOBUYUKI ET AL) 16 August 1988 (1988-08-16) column 1, lines 6-11 column 2, lines 8-31 claims 1,2	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2004

Date of mailing of the international search report

22/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kock, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008630

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 797 918 A (GUNZE KOBUNSHI CORP) 1 October 1997 (1997-10-01) page 1, lines 7-9 page 1, lines 48-51 page 2, lines 3-11 page 2, lines 36-39 claim 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008630

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 02094023	A	28-11-2002		DE 10125207 A1 WO 02094023 A2 EP 1424904 A2 JP 2004527260 T US 2004142127 A1		21-11-2002 28-11-2002 09-06-2004 09-09-2004 22-07-2004
US 2003055181	A1	20-03-2003		EP 1385384 A1 WO 02082913 A1		04-02-2004 24-10-2002
US 4764406	A	16-08-1988		AT 396320 B AT 212186 A AT 394926 B AT 212286 A AU 567242 B2 AU 6083986 A AU 567243 B2 AU 6084086 A DE 3676402 D1 DE 3679492 D1 DE 217069 T1 DK 371586 A ,B, DK 371686 A ,B, EP 0216094 A1 EP 0217069 A1 FI 863146 A ,B, FI 863147 A ,B, FR 2586026 A1 FR 2586027 A1 JP 2097314 C JP 8013898 B JP 62121745 A NO 863155 A ,B, NO 863156 A ,B, US 4851245 A		25-08-1993 15-12-1992 27-07-1992 15-01-1992 12-11-1987 12-02-1987 12-11-1987 12-02-1987 07-02-1991 04-07-1991 07-04-1988 07-02-1987 07-02-1987 01-04-1987 08-04-1987 07-02-1987 07-02-1987 13-02-1987 13-02-1987 02-10-1996 14-02-1996 03-06-1987 09-02-1987 09-02-1987 25-07-1989
EP 0797918	A	01-10-1997		AU 1650397 A CA 2201240 A1 EP 0797918 A1 JP 10004866 A NO 971445 A NZ 314484 A		02-10-1997 29-09-1997 01-10-1997 13-01-1998 30-09-1997 29-04-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008630

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/094023 A (DELIUS ULRICH ; SCHMIDT MICHAEL (DE); KALLE GMBH & CO KG (DE)) 28. November 2002 (2002-11-28) Seite 1, Zeilen 1-4 Seite 3, Zeilen 13-28	1
A	US 2003/055181 A1 (LAUE DAGMAR ET AL) 20. März 2003 (2003-03-20) Absätze '0003!, '0012!, '0013!, '0021!, '0022!, '0064!	1
A	US 4 764 406 A (HISAZUMI NOBUYUKI ET AL) 16. August 1988 (1988-08-16) Spalte 1, Zeilen 6-11 Spalte 2, Zeilen 8-31 Ansprüche 1,2	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. November 2004

22/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kock, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008630

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 797 918 A (GUNZE KOBUNSHI CORP) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) Seite 1, Zeilen 7-9 Seite 1, Zeilen 48-51 Seite 2, Zeilen 3-11 Seite 2, Zeilen 36-39 Anspruch 1 -----	1

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/008630

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02094023	A	28-11-2002		DE 10125207 A1		21-11-2002
				WO 02094023 A2		28-11-2002
				EP 1424904 A2		09-06-2004
				JP 2004527260 T		09-09-2004
				US 2004142127 A1		22-07-2004
US 2003055181	A1	20-03-2003		EP 1385384 A1		04-02-2004
				WO 02082913 A1		24-10-2002
US 4764406	A	16-08-1988		AT 396320 B		25-08-1993
				AT 212186 A		15-12-1992
				AT 394926 B		27-07-1992
				AT 212286 A		15-01-1992
				AU 567242 B2		12-11-1987
				AU 6083986 A		12-02-1987
				AU 567243 B2		12-11-1987
				AU 6084086 A		12-02-1987
				DE 3676402 D1		07-02-1991
				DE 3679492 D1		04-07-1991
				DE 217069 T1		07-04-1988
				DK 371586 A ,B,		07-02-1987
				DK 371686 A ,B,		07-02-1987
				EP 0216094 A1		01-04-1987
				EP 0217069 A1		08-04-1987
				FI 863146 A ,B,		07-02-1987
				FI 863147 A ,B,		07-02-1987
				FR 2586026 A1		13-02-1987
				FR 2586027 A1		13-02-1987
				JP 2097314 C		02-10-1996
				JP 8013898 B		14-02-1996
				JP 62121745 A		03-06-1987
				NO 863155 A ,B,		09-02-1987
				NO 863156 A ,B,		09-02-1987
				US 4851245 A		25-07-1989
EP 0797918	A	01-10-1997		AU 1650397 A		02-10-1997
				CA 2201240 A1		29-09-1997
				EP 0797918 A1		01-10-1997
				JP 10004866 A		13-01-1998
				NO 971445 A		30-09-1997
				NZ 314484 A		29-04-1999

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**